

セピオライトによる各種臭気物質の吸着

杉浦正治, 福本和広, 稲垣伸二

Adsorption of Odorous Vapors by Sepiolite

Masahiro Sugiura, Kazuhiro Fukumoto, Shinji Inagaki

要 旨

セピオライトによる相対蒸気圧 $10^{-7} \sim 1$ の各種臭気物質の吸着を、温度25℃、相対湿度30%の大気中および減圧下で調べた。更に、椰子殻活性炭（以下、活性炭）による吸着と比較した。

セピオライトによる大気中臭気物質の吸着量は、相対蒸気圧 10^{-5} のアンモニア、ピリジン、アセトアルデヒドに対して、それぞれ約0.15, 0.011, 0.0042mmol/gであり、相対蒸気圧 10^{-3} のトルエン、スチレンに対して、それぞれ約0.04, 0.0045mmol/gであった。その吸着は臭気物質の親水性と関係し、セピオライト表面の水分子層を通して吸着される。セピオライトによる減圧下での臭気物質の吸着量は相対蒸気圧 10^{-1} のアンモニア、

ピリジン、酢酸エチル、スチレン、ヘキサンに対して、それぞれ約6.0, 2.0, 1.5, 1.0, 0.8mmol/gであった。

活性炭による大気中臭気物質の吸着量は、相対蒸気圧 10^{-5} のピリジン、アセトアルデヒド、アンモニアに対して、それぞれ0.015, 0.011, 0.008mmol/gであり、相対蒸気圧 10^{-3} のアセトン、トルエン、スチレンに対して、0.9, 0.4, 0.06mmol/gであった。しかし、活性炭表面において、吸着量と臭気物質の親水性との間に密接な関係は観察されず、相対蒸気圧の関数としてプロットした親水性臭気物質の吸着等温線は同一直線上に乗った。活性炭表面での吸着は主に水を吸着してない表面で起こる。

Abstract

The adsorption of various vapors (adsorbates) having relative vapor pressures of $10^{-7} \sim 1$ by sepiolite and active carbon was studied. Experiments were carried out at 25℃ in ambient air having 30% relative humidity (RH), or under reduced pressure without air nor water.

The amounts of adsorbates adsorbed on sepiolite were about 0.15, 0.011 and 0.0042mmol/g, for ammonia, pyridine and acetaldehyde, respectively, under a relative vapor pressure (P/P_0) of 10^{-5} in ambient air of 30% RH. The adsorbed amounts were about 0.04 and 0.0045mmol/g, for toluene and styrene, respectively, under $10^{-3} P/P_0$. The adsorption is made through the water molecular layer on the sepiolite. The amounts of adsorbates adsorbed on sepiolite under reduced pressure without air nor water, were about 6.0, 2.0, 1.5, 1.0,

and 0.8 mmol/g, for ammonia, pyridine, ethyl acetate, styrene, and hexane, respectively, under $10^{-1} P/P_0$.

On the other hand, the amounts of adsorbates adsorbed on coconut-shell active carbon in the air of 30% RH, were about 0.015, 0.011 and 0.008mmol/g, for pyridine, acetaldehyde, and ammonia, respectively, under $10^{-5} P/P_0$ and were about 0.9, 0.4 and 0.06mmol/g, for acetone, toluene, and styrene, respectively, under $10^{-3} P/P_0$. On the carbon surface, however, a close relation was not observed between the amount of adsorption and the hydrophilic property of the adsorbates tested. The plots of adsorbed amount of hydrophilic adsorbates against P/P_0 , coincide with the common line extrapolated from those of these other adsorbates. The adsorption on the carbon takes place mainly on its water-free naked surface.

キーワード

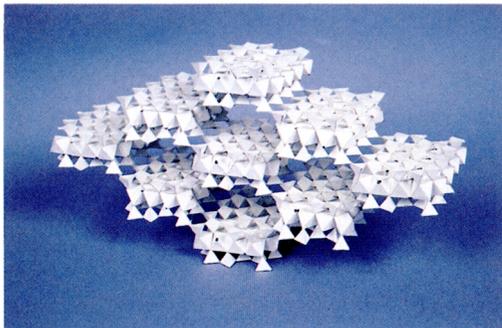
セピオライト, 活性炭, 吸着, 臭気物質

1. まえがき

セピオライトはその結晶構造¹⁾にトンネルを持つ含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物であり、粘土鉱物の中で最も美しい造形をしているものの一つである (Photo 1)。その構造からガス吸着に関する研究が多い²⁻⁷⁾。しかし、これらの研究のほとんどは、空気や水蒸気のない単純な系のもとでなされてきた。

今日、セピオライトはヨーロッパではキャットリッタ (猫のトイレ) や煙草のフィルタなど⁸⁾に、日本では最近住宅^{9, 10)}や自動車¹¹⁻¹³⁾の脱臭機能付内装材の脱臭材の一つとして利用されるようになった。このようにセピオライトは種々のガスに対する有用な脱臭材として使われるようになったが、通常大気において水蒸気や他のガスを吸着しているため、脱臭材として利用するためには、種々の性質の異なる臭気物質、例えばアンモニア^{10, 14, 15)}、トリメチルアミン¹⁰⁾、アセトアルデヒド¹⁶⁾、硫化水素、メチルメルカプタン¹⁷⁾、ピリジン、トルエン、スチレン、アセトンなどに対する大気におけるセピオライトの吸着特性を把握することが重要である。

本研究においては、温度25℃、相対湿度30%の大気



Tetrahedral sheet : SiO₂ layer Octahedral sheet : MgO layer

Photo 1 Structural model of sepiolite.

中におけるセピオライトによるアンモニア、アセトアルデヒド、ピリジン、トルエン、スチレン、アセトンに対する吸着量と減圧下におけるアンモニア、ピリジン、酢酸エチル、スチレン、ヘキサンに対する吸着量を測定し、“大気中におけるセピオライト”によるガス吸着と“減圧下におけるセピオライト”によるガス吸着の相違を明らかにし、また、セピオライトと椰子殻活性炭のガス吸着特性を比較し¹⁸⁾、その結果を脱臭材としてのセピオライト利用⁹⁻¹³⁾の基礎とすることにある。

2. 実験方法

2.1 実験材料

セピオライトは、Table 1に示す化学組成のトルコ産セピオライトで、その粒子の大きさが0.3~1mmの範囲の顆粒状のものと、44μm以下の粉末状のものを使用した。椰子殻活性炭 (キャタラー工業, キントール®, 以下、活性炭) は、セピオライトと粒子の大きさが同じものを使用した。約28%アンモニア水溶液、アセトアルデヒド、アセトン、酢酸エチル、スチレン、ヘキサン、ピリジン、トルエンは試薬をそのまま使用した。気体のアンモニアとエチレンはガスボンベに充填されたもの、窒素は液体窒素を気化したものを使用した。

2.2 比表面積の測定

10⁻³Paの減圧下、200℃で12時間乾燥した試料の比表面積を窒素吸着によるBET法により測定した。装置は2100-01型アキュソープ (島津製作所) を使用した。

2.3 大気中における臭気物質吸着量の測定

臭気物質の吸着量の測定は、Fig. 1に示す装置を使用した。臭気袋はポリエチレンテレフタレートの内側にシアルミニウムホイルを外側にして積層した5ℓ容量の袋を使用した。気化器は一方の端にシリコンチューブを備え、周囲を電気抵抗炉に囲まれたガラス管 (6mmφ×200mm) で構成した。液体の臭気物質を吸い上げたマイクロシリンジの針先をシリコンチューブに

Table 1 Chemical composition of sepiolite (wt%).

| SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | Sepiolite | Dolomite | Organic |
|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-----------|----------|---------|
| 62.5 | 25.0 | 1.30 | 0.31 | 0.25 | 0.25 | 98.3 | 1.0 | 0.7 |

差し込み、所定量の臭気物質（アンモニアの場合は水溶液）をガラス管内に注入した。流量計とポンプは臭気物質を含んだ5ℓの空気を臭気袋に満たすのに使用した。110℃、3時間電気炉に入れて乾燥したセピオライト（約10g）の重量（初期重量、 W_0 (g)）を温度25℃、相対湿度30%の恒温恒湿機の中に入れ、少なくとも3日間静置する。それは、水分がセピオライトに飽和吸着するのに3日かかる（水を飽和したときの重量、 W_S ）ためである。セピオライトに吸着した水の吸着量の値、 W_A (mmol/g)、は分子量を M とすると式(1)で求めることができる。

$$W_A = \frac{W_S - W_0}{W_0 \cdot M} \quad \dots \dots \dots (1)$$

次に、そのセピオライト（約1g）を臭気袋に入れる。更に、約28%アンモニア水溶液または他の臭気物質（1~20 μ ℓ）を相対湿度30%の空気5ℓとともに臭気袋に入れる。その袋を温度25℃の恒温恒湿機の中に5時間静置する。その時臭気袋の中の空気に含まれる臭気物質の濃度が見かけ上平衡になっていることをあらかじめ確認しておく。5時間後に臭気袋の中の空気に含まれた臭気物質の濃度、 C (ppm)、を次に示す方法で測定する：アセトアルデヒド、アセトン、ピリジンはガスクロマトグラフにより、アンモニア、トルエン、スチ

レンは北川式ガス検知管により測定する。また、セピオライトを入れてない臭気袋の中にセピオライトを入れた時と同じ量の液体を気化して入れ、同じ方法によりそれぞれの濃度を測定する。この濃度をそれぞれの臭気物質に対する実験系の初期濃度、 C_0 (ppm)、とする。

セピオライトに吸着した臭気物質の吸着量、 W (mmol/g) は式(2)により計算した。

$$W = \frac{n}{W_0} = \frac{P_a \cdot V (C_0 - C)}{R \cdot T \cdot W_0} \times 10^{-3} \quad \dots \dots \dots (2)$$

- n : 臭気物質のミリモル数 [mmol]
- P_a : 空気の圧力 [Pa]
- V : 空気の体積 [m³]
- R : 気体定数, 8.31 [J \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹]
- T : 絶対温度 [K]
- W_0 : セピオライトの重さ [g]

また、活性炭に吸着した臭気物質の吸着量を上で述べたセピオライトの場合と同じ方法で測定した。

2.4 減圧下における臭気物質吸着量の測定

使用した装置をFig. 2に示す。マイクロバランス系は試料バスケット、石英ばね、差動トランス、変位計、および記録計で構成される。石英ばねと差動トランスは一定の温度に保持される。試料バスケットに入れた試料がガスを吸着すると石英ばねが伸びて差動ト

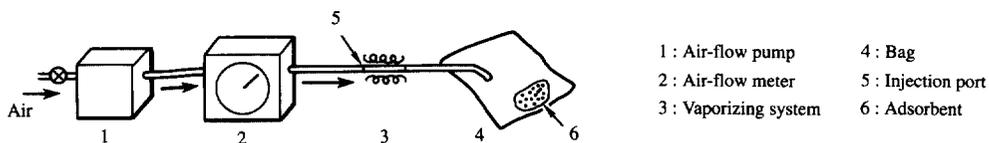


Fig. 1 Apparatus for adsorption isotherm measurement in ambient air.

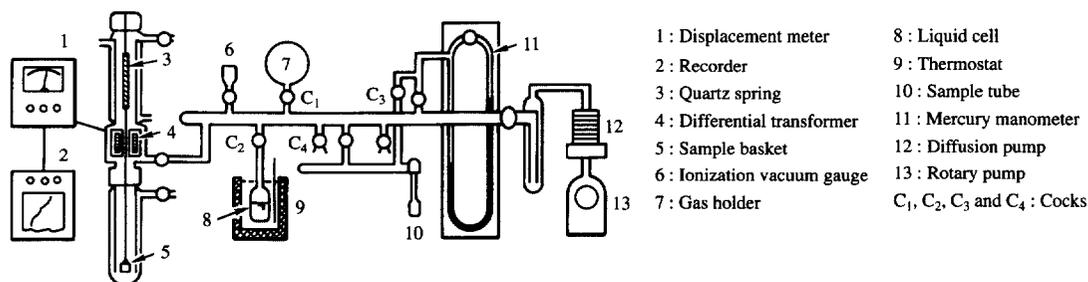


Fig. 2 Apparatus for adsorption isotherm measurement under pressure without air nor water.

ランスが作動し、変位計は試料に吸着したガスの量に相当する変位を指示する。減圧系は真空電離計を備えたパイレックス®ガラス管でできた減圧ライン、水銀マンオメータ、拡散ポンプ、および回転ポンプで構成される。拡散ポンプと回転ポンプは減圧ラインの気圧を $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Paにするために空気を排気するのに用いる。試料導入系はガス溜めと試料管で構成するが、それらは独立に設けてある。ガス溜めはパイレックス®ガラスでできていて、アンモニアのような常温で気体状の臭気物質を貯蔵するのに使う。液体セルは $-21 \sim 15$ の温度範囲に制御した浴の中に置いて液体の臭気物質を貯蔵する。サーモスタットによりその温度を制御して、液体の臭気物質の蒸気圧を固定する。その蒸気圧は水銀マンオメータにより読み取る。

25 の下にマイクロバランス系の石英ばねに吊り下げた試料バスケットの中にセピオライト（顆粒）を置き、系内の圧力を 1.33×10^3 Paにした。次に、セピオライトの重量が一定になるのを確かめた。アンモニアとエチレンのようなガス状の臭気物質はガス溜めに入れた。コック C_1 を開けてこの臭気物質を減圧ラインを介してマイクロバランス系に導入した。臭気物質の蒸気圧を段階的にあげた。セピオライトの重量変化が一定になるのを確かめた後その圧力を読み取った。他方ピリジン、スチレン、酢酸エチル、ヘキサンのような液体の臭気物質は液体セルに入れ、そしてコック C_2 を開けてこの臭気物質をマイクロバランス系に導入した。この時、 $-21 \sim 15$ の温度範囲に液温を調節することにより、その臭気物質の蒸気圧を制御した。そして臭気物質は相対蒸気圧が $0 \sim 0.5$ の範囲において平衡になるように蒸発させた。これらの臭気物質の蒸気圧はアントインの式(3)により計算した¹⁹⁾。

$$\log P = A - B / (C+t) \quad \dots \dots \dots (3)$$

P : 蒸気圧 [mmHg]

t : 温度 []

A, B, C : 定数

セピオライトに吸着した臭気物質の吸着量, W_A (mmol/g) を、水の場合と同じ式(1)で計算した。25 における臭気物質の分子断面積 s (nm^2)を式(4)で計算した²⁰⁾。

$$s = 0.0153 \times (M/d)^{2/3} \quad \dots \dots \dots (4)$$

M : 臭気物質の分子量

d : 臭気物質の密度 [g/cm^3]

また $0.3 \sim 1\text{mm}$ の粒子の活性炭（顆粒）に吸着したア

ンモニアとエチレンの吸着量についても上と同じ方法で測定した。

25 におけるセピオライトと活性炭のBET表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ は式(5)で与えられる²⁰⁾。

$$S = s \times W_m \times 6.022 \times 10^{23} \quad \dots \dots \dots (5)$$

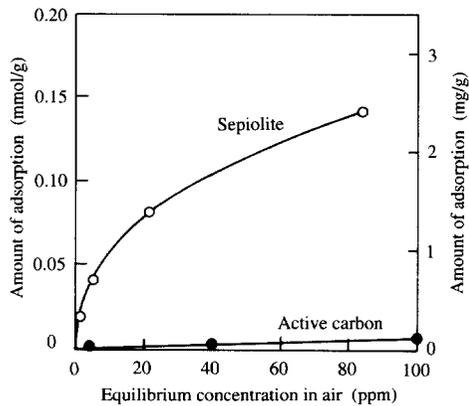
W_m : BET式における臭気物質の単分子層に相当する吸着量 [mmol/g]

3. 結果と考察

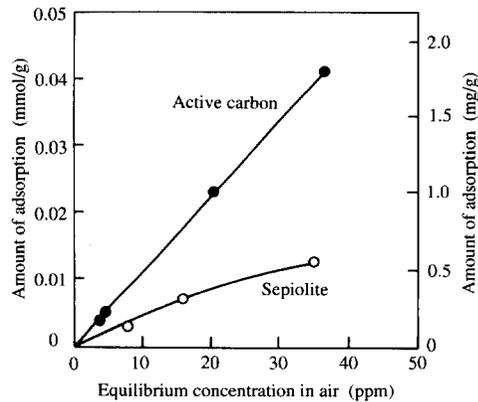
3.1 大気における吸着等温線

Fig. 3は温度25 , 相対湿度30%の空気における臭気物質の平衡濃度の関数として、セピオライトと活性炭による臭気物質の吸着量を示す。Fig. 4(a)はFig. 3のうち、セピオライトに関係する吸着等温線をlog-logプロットしたもので、それらの傾きはほぼ平行であるが、大いに散らばっている。相対蒸気圧 10^{-3} 以下（200ppm以下）の臭気物質において、その吸着量はアンモニア、アセトン、ピリジン、アセトアルデヒド、トルエン、スチレンの順に高い。セピオライトの各臭気物質に対する吸着等温線はほぼ平行であることはセピオライト表面の水分子が吸着に重要な役割をしていることを示唆している。スチレンに対する吸着等温線は最も低く、トルエンに対する吸着等温線は二番目に低い。これらの結果は吸着がセピオライト表面にあらかじめ吸着した水分子の層の上で起こることを示す。セピオライト表面に吸着した水分子の吸着量は相対湿度30%の空気に含まれる水蒸気と平衡して 6.16mmol/g であった¹⁴⁾。この値は水分子の大きさから判断して 400m^2 の表面積に相当し、それはセピオライト全表面に1層または1層以上の水分子層が存在することに相当する。従って吸着等温線は疎水性の臭気物質が親水性の臭気物質よりも低い値を与えることを示している。換言すれば相対湿度30%の空気にさらされたセピオライト表面での吸着は水分子層の表面で起こる。大気におけるセピオライト表面でのスチレンに対する吸着等温線 (Fig. 4(a)) は 3.2 節で示す減圧下でのセピオライト表面での吸着等温線 (Fig. 7(a)) より低いところに位置する。大気におけるセピオライトの結合水を除くほとんどの吸着水を減圧下で排気するとスチレンの吸着量を増すことができる。

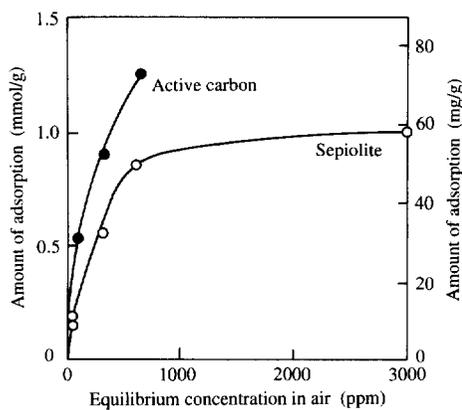
10ppmのアンモニアを含んだ相対湿度30%の空気中において、 $40\mu\text{m}$ の粉末状のセピオライトのアンモニア



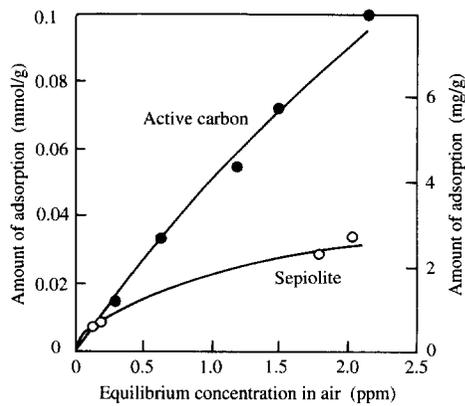
(a) Ammonia



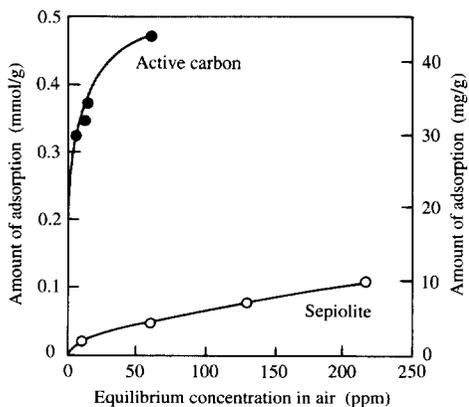
(b) Acetaldehyde



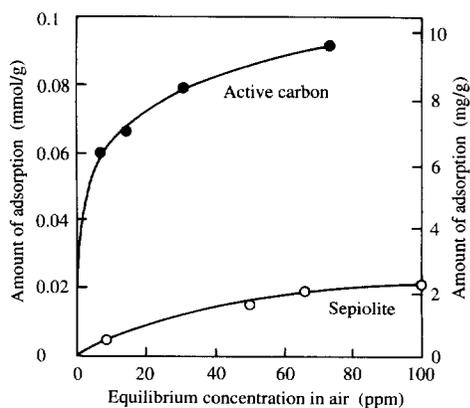
(c) Acetone



(d) Pyridine



(e) Toluene



(f) Styrene

Fig. 3 Adsorption isotherms of adsorbates in ambient air of 30% RH at 25 °C.

吸着量は約0.06mmol/gであった (Fig. 4(a))。一方、0.3 ~ 1mmの顆粒状のセピオライトにおける吸着量は約0.02mmol/gであった¹⁴⁾。この吸着量の差はセピオライトの大きさ、比表面積、そして実験方法の差によるであろう。セピオライト表面におけるアンモニア吸着量は大気下と減圧下において、その差は小さいのに対し、スチレンの吸着量の差はむしろ大きいことが観察された (Fig. 4(a)とFig. 7(a))。これらの結果は大気中におけるセピオライト表面での吸着に関する上述の解釈を支持していると考えられる。この大気中における

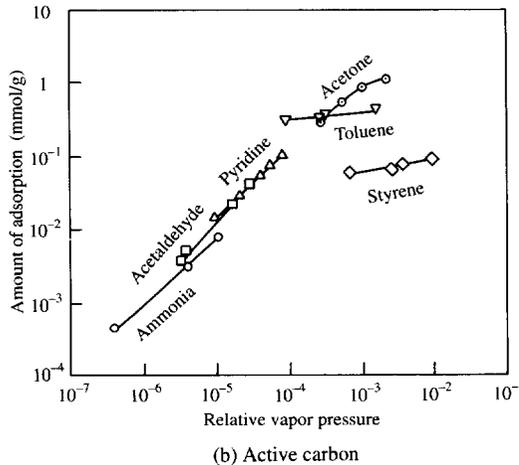
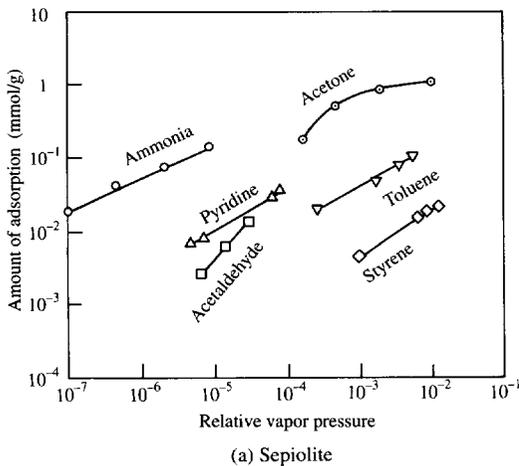


Fig. 4 Adsorption isotherms (log-log plots) of adsorbates in ambient air of 30% RH at 25 °C.

セピオライト表面についての解釈から、アンモニアの吸着が最も強く生ずることは容易に理解できる。すなわちアンモニアは水分子と強く反応してイオン化し、このイオン化を通して表面の水と強く結合するからである。アンモニウムイオンに対する酸解離指数 (pK_a) の値は 9.24 ($NH_4^+ + H_2O = H_3O^+ + NH_3$) であり、ピリジンに対する pK_a の値は 5.42 ($C_5H_5NH^+ + H_2O = H_3O^+ + C_5H_5N$) である¹⁹⁾。これらの値は吸着等温線の順序に一致する。他方、アセトンとアセトアルデヒドはイオン化しない。従って混和性のような比較のための基礎的な指標が必要になる。アセトンとアセトアルデヒドはカルボニル基 ($C=O$) を持ち、その酸素が水素結合を形成して、水分子と完全に混和できるので、アンモニアと同様な吸着挙動を持つのであろう。アンモニアの溶解度は、2.7mol/100g - 水であり、トルエンの溶解度は0.00055mol/100g - 水である²¹⁾。これらの値は吸着等温線の順序に一致する。スチレンはイオン化せずまたその水に対する溶解度はほとんど零である²²⁾。このため、スチレンの吸着等温線は他に比し最も低いものと理解される。

Fig. 4(b)はFig. 3のうち、活性炭に関してlog-logプロットしたものをまとめた吸着等温線である。Fig. 4(b)に示すように、活性炭表面における臭気物質の吸着等温線はセピオライト表面におけるそれとは違った挙動を示す。吸着等温線はそれぞれ特徴的な二つの群に分類される：第一群はアンモニア、アセトアルデヒド、ピリジン、アセトンの吸着等温線からなる。これら吸着等温線の勾配はほぼ同じで、且つほぼ同一線上にある。第二群はトルエン、スチレンで、その特徴は吸着等温線の勾配が第一群に比し極端に小さいことにある。

第一群に関して見れば、同じ群にある臭気物質はある一定の相対蒸気圧の下では同じ種類の決まった活性点に吸着することを意味していると考えられる。第二群の吸着特性に関して見れば、第二群の吸着等温線の勾配は第一群のそれよりもかなり小さいので、且つトルエンに対する吸着等温線の勾配はスチレンに対するのとはほとんど同じであるから、トルエンとスチレンは同じ種類の活性点に吸着すると考えられる。しかしある一定の相対蒸気圧の下では、その吸着量が異なるので一定量の活性点に吸着する分子の数が異なると思われる。

さて、活性炭表面に吸着した水分子の量は 1.33mmol/g で、1分子層として計算すれば $87\text{m}^2/\text{g}$ の表面積に相当する。この面積は活性炭 (Table 2) の全面積 ($1073\text{m}^2/\text{g}$) のちょうど1/12 (約8%) であり、全表面積の92%またはそれ以上の面積は水分子に覆われることなくその表面に残っている。活性炭表面でのアンモニア、ピリジン、アセトン、アセトアルデヒドのような種々の親水性の臭気物質においては、吸着は主に活性炭の水分子に占有された表面で起こると考えられる。しかし、水で覆われた表面積は全体の8%に過ぎず、このため、活性炭ではアンモニアなど親水性気体の吸着が小さいと考えられる。トルエンやスチレンのような疎水性の臭気物質の吸着は主に水分子で占有されていない活性炭表面で起こり、このためその吸着量は比較的良好と考えられる (Fig. 4(b))。またトルエン、スチレンの吸着等温線の勾配が同じになるのは、活性炭そのものの表面での吸着特性がほぼ同じためと考えられる。一般的な傾向として、臭気物質の吸着量 (Fig. 3) はそれらの平衡濃度の増加とともに増える。従って吸着挙動はラングミュア型ではなくて、ヘンリー型、フロイドリッヒ型、フルムキン - チョムキン型であると推定される。アセトンを除いて相対蒸気圧 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ (200ppm以下) の臭気物質に対してその吸着量をlog-log座標にプロットすると直線になる。これからFig. 4に対して最も適応する関数はフロイドリッヒ型であると考えられる。このことは、同じ表面積の上で比較すると活性炭表面でのこれら臭気物質の吸着がセピオライト表面での吸着よりも弱いことと一致している。

Table 2 BET surface areas of adsorbents for various adsorbates at 25 and -196 .

| Adsorbate | Adsorbent | Temperature (°C) | BET surface area (m^2/g) |
|---------------|-----------|------------------|--|
| Ammonia | Sepiolite | 25 | 246 |
| | Carbon | | 254 |
| Pyridine | Sepiolite | 25 | 290 |
| Styrene | Sepiolite | 25 | 230 |
| Ethyl acetate | Sepiolite | 25 | 249 |
| Hexane | Sepiolite | 25 | 199 |
| | Carbon | | 393 |
| Nitrogen | Sepiolite | -196 | 284 |
| | Carbon | | 1073 |

3.2 減圧下における吸着等温線

Fig. 5は減圧下での臭気物質の相対蒸気圧 (P/P_0) の関数としてプロットしたセピオライトと活性炭表面におけるアンモニアとエチレンの吸着量を示す。又、Fig. 6は減圧下における相対蒸気圧0.5以下の臭気物質に関し、その相対蒸気圧の関数としてプロットしたセピオライト表面でのピリジン、スチレン、酢酸エチ

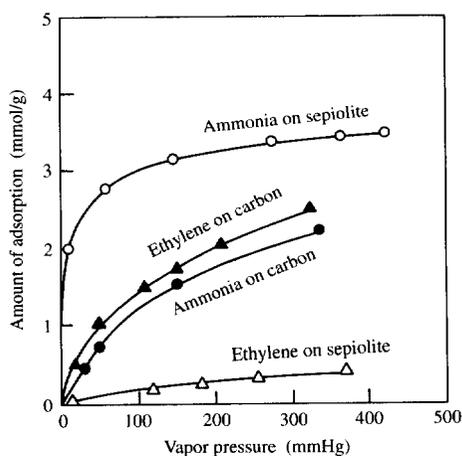


Fig. 5 Adsorption isotherms of ammonia and ethylene under reduced pressure at 25 °C without air nor water.

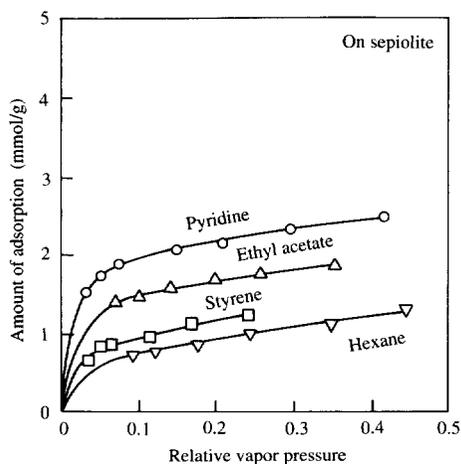


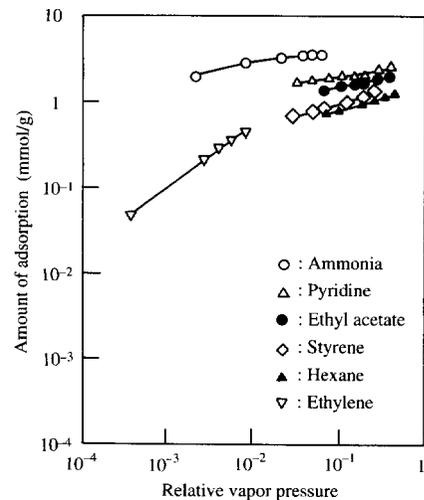
Fig. 6 Adsorption isotherms of adsorbates under reduced pressure at 25 °C without air nor water.

ル、ヘキサン、の吸着量を示す。一般的な傾向として、臭気物質の吸着量は、それらの平衡濃度の増加とともに増える (Fig. 5とFig. 6)。この傾向から判断して、それらの吸着挙動はラングミュア型ではなく、ヘンリー型、フロイドリッヒ型、フルムキン-テヨムキン型のいずれかと考えられる。Fig. 5とFig. 6に対して最も適応する関数を探索した結果、吸着挙動はBET式かフロイドリッヒ型であることがわかった。

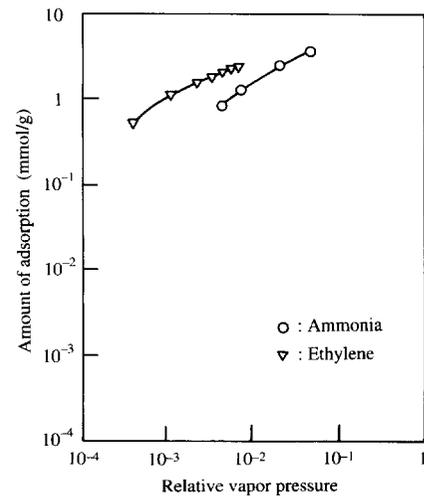
Fig. 5とFig. 6に示したセピオライト表面での臭気物質に対してlog-logプロットした曲線の勾配はエチレンに対する勾配を除いて小さい (Fig. 7(a))。従って、その吸着容量は相対蒸気圧が0.001~0.5の範囲においてはどれも同じである。このことから、減圧下において、この範囲の相対蒸気圧を持つアンモニア、ピリジン、酢酸エチル、スチレン、ヘキサンは、セピオライト表面で疎水性または親水性のいずれであるかによらず、ほぼ同じ機構で吸着されると解釈される。Table 2に示すように、25におけるBET表面積、すなわち単一吸着分子層で覆われた面積は、アンモニアで246m²/g、ピリジンで290m²/g、スチレンで230m²/gであった。これらの値は互いに極めて近い値である。大気中におけるセピオライトのBET表面積は-196の窒素に対して284m²/gで、上記の諸ガスの値(230~290m²/g)にほとんど等しい。このことは、これらのガスの吸着機構が窒素に対する機構と同じか極めて類似していることを示している。酢酸エチル、ヘキサン、エチレンに対するBET表面積はそれぞれ249、199、89m²/gであった。酢酸エチルとヘキサンは上で述べたのと類似の機構で吸着されていると推定されるが、エチレンの吸着機構はやや異なると思われる。エチレンの吸着が著しく少ない理由の一つはその疎水性にあると考えられる。

Fig. 7(b)に示したように、活性炭表面でのアンモニアに対する吸着等温線の勾配はセピオライト表面での勾配より大きく、アンモニアに対する活性炭の吸着容量は相対蒸気圧の減少とともに減少した。他方、活性炭表面でのエチレンに対する吸着等温線の勾配はセピオライト表面での勾配とほとんど等しく、またエチレンに対する活性炭の吸着容量は相対蒸気圧の減少とともに減少した。エチレンに対する活性炭の吸着容量がセピオライトの吸着容量の約10倍もある。それ故エチレンに対して、活性炭はセピオライトよりも実際上有

用である。しかし、Table 2に示したように、活性炭のBET表面積は25のアンモニアとエチレンに対しては、それぞれ254と393m²/g、-196の窒素に対しては1073m²/gである。この値から、活性炭表面の約1/3だけがこれら分子の吸着に効いているに過ぎず、エチレ



(a) Sepiolite



(b) Active carbon

Fig. 7 Adsorption isotherms (log-log plots) of adsorbates under reduced pressure at 25 without air nor water.

ン吸着に対して活性炭がセピオライトに比して優れている原因は、その表面積の絶対値がセピオライトに比して大きい点にあると言える。

減圧下、温度25℃、相対蒸気圧 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ のアンモニアにおいてセピオライトと活性炭はともに1mmol/g以上のアンモニアを吸着する (Fig. 7)。しかしながら、相対湿度30%の大気中において、相対蒸気圧 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ のアンモニア濃度のとき、セピオライトは0.01 ~ 0.1mmol/gのアンモニアを吸着し、一方、活性炭は0.0001 ~ 0.01mmol/g吸着する。このアンモニア吸着量の大きな差はそれら表面の吸着水の層とアンモニアとの相互作用の差による。

4. まとめ

温度25℃、相対湿度30%の大気中におけるセピオライトによるアンモニア、アセトアルデヒド、ピリジン、トルエン、スチレン、アセトンに対する吸着等温線と減圧下におけるセピオライトによるアンモニア、ピリジン、酢酸エチル、スチレン、エチレン、ヘキサンに対する吸着等温線を測定し、大気中におけるセピオライトによるガス吸着と減圧下におけるセピオライトによるガス吸着の相違を検討した。またセピオライトと活性炭によるガス吸着を検討して、その特性を比較した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 温度25℃、相対湿度30%の大気中においてセピオライトはアンモニア、ピリジン、アセトアルデヒド、アセトン、スチレンのような臭気物質を吸着した。

(2) 温度25℃、相対湿度30%の大気中においてセピオライトの吸着量は、相対蒸気圧 10^{-5} のアンモニア、ピリジン、アセトアルデヒドに対して、それぞれ約0.15, 0.011, 0.0042mmol/gであり、相対蒸気圧 10^{-3} において、アセトン、トルエン、スチレンに対してそれぞれ0.73, 0.04, 0.0045mmol/gであった。

(3) セピオライト表面でのアンモニア、ピリジン、アセトアルデヒド、トルエン、スチレンの吸着はそれらの相対蒸気圧がそれぞれ $10^{-7} \sim 10^{-5}$, $10^{-5} \sim 10^{-4}$, $10^{-5} \sim 10^{-4}$, $10^{-4} \sim 10^{-2}$, $10^{-3} \sim 10^{-2}$ の範囲においてフロインドリッヒの式に従う。他方、アセトンの吸着はその相対蒸気圧が $10^{-4} \sim 10^{-2}$ の範囲においてフロインドリッヒの式に従わず、そのlog-logプロットは曲線であった。

(4) 温度25℃のアンモニア、ピリジン、酢酸エチル、スチレン、ヘキサンに対するセピオライトのBET表面積

は、それぞれ約246, 290, 249, 230, 199 m^2/g であった。

(5) 減圧下においてセピオライト表面への臭気物質の吸着量は温度25℃、相対蒸気圧 10^{-1} のアンモニア、ピリジン、酢酸エチル、スチレン、ヘキサンに対して、それぞれ6.0, 2.0, 1.5, 1.0, 0.8mmol/gであった。

(6) 温度25℃、相対湿度30%の大気中において、活性炭表面による臭気物質の吸着量は、相対蒸気圧 10^{-5} のピリジン、アセトアルデヒド、アンモニアに対して、それぞれ約0.015, 0.011, 0.008mmol/gであり、相対蒸気圧 10^{-3} のアセトン、トルエン、スチレンに対して、約0.9, 0.4, 0.06mmol/gであった。

(7) 大気中におけるセピオライト表面でのアンモニア、アセトン、ピリジン、アセトアルデヒド、トルエン、スチレンの吸着量の序列は各臭気物質の親水性の程度の序列と一致しており、このことからセピオライトの吸着挙動は親水的と考えられた。

(8) 活性炭におけるアンモニア、アセトン、ピリジン、アセトアルデヒド、トルエン、スチレンはそのほとんどが水分子に占有されていない表面に吸着される。このことから活性炭の吸着挙動はむしろ疎水的である。

謝 辞

本研究に当たり、当所取締役副所長上垣外修己理学博士、福島喜章工学博士には有益なる御討論と御教示を頂いた。また、鈴木隆敏主監、林宏明主任研究員には研究の各段階において御指導頂いた。

参 考 文 献

- 1) Brauner, K. and Preisinger, A. : Tsch. Miner. Petr. Mitt., 6 (1956), 120 ~ 140
- 2) Bueno, F. R., Sanchez, M. V., Pradas, E. G. and Gonzalez, J. D. L. : An. Quim., 81(1985), 18 ~ 21
- 3) Dandy, A. J. : J. Phys. Chem., 72(1968), 334 ~ 339
- 4) Dandy, A. J. : J. Chem. Soc., 14(1971), 2383 ~ 2387
- 5) Serna, C. and Fernandez-Alvarez, T. : An. Quim., 70(1974), 760 ~ 764
- 6) Serna, C. and Fernandez-Alvarez, T. : An. Quim., 71(1975), 371 ~ 376
- 7) Inagaki, S., Fukushima, Y., Doi, H., Kamigaito, O. : Clay Miner., 25(1990), 99 ~ 105
- 8) 和田猛郎 : "Mol", No.3(1982), 21 ~ 27, オーム社
- 9) 杉浦正治, 堀井満正, 林宏明, 鈴木隆敏, 朝枝繁, 川合浩史, 永岡努, 酒井幹一郎 : 第22回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, (1991), 330
- 10) Sugiura, M., Horii, M., Hayashi, H., Suzuki, T., Kamigaito, O., Nogawa, S. and Oishi, S. : Sci. Géol. Mém., 89(1990), 91 ~ 100

- 11) 山田嘉夫, 荒木收, 梅本芳朗, 杉浦正治, 須田明彦, 堀井満正, 関原孝俊, 松山昭博, 折戸厚憲: 自動車技術会学術講演会前刷集912, (1991), 1.205 ~ 208
- 12) Yamada, Y., Araki, O., Sugiura, M., Horii, M., Sekihara, T. and Matsuyama, A.: JSAE Review, 13(1992), 82 ~ 87
- 13) 杉浦正治, 須田明彦, 林宏明, 鈴木隆敏, 関原孝俊, 松山昭博, 折戸厚憲, 渡辺有樹: 日本化学会第62秋季年会講演予稿集, 1-I37(1991), 864
- 14) Sugiura, M., Hayashi, H. and Suzuki, T.: Clay Sci., 8(1991), 87 ~ 100
- 15) 杉浦正治, 山下勝次, 林宏明, 鈴木隆敏: 日本粘土学会第34回粘土科学討論会講演要旨集, (1990), 88
- 16) Sugiura, M. and Fukumoto, K.: Clay Sci., 8(1992), 195 ~ 209
- 17) Sugiura, M.: Clay Sci., 投稿中
- 18) Sugiura, M., Fukumoto, K. and Inagaki, S.: Clay Sci., 8 (1991), 129 ~ 145
- 19) 化学便覧, 基礎編, 改訂三版, 日本化学会編, (1984), 111, 丸善
- 20) 慶伊富長: 吸着, (1960), 97, 共立出版
- 21) Secher, P. G., Windholz, M. and Leahy, D. S.: The Merck Index (8th Ed), (1968), 990
- 22) 化学便覧, 基礎編, 改訂二版, 日本化学会編, (1966), 622, 丸善

著 者 紹 介



杉浦正治 Masahiro Sugiura

生年: 1942年。

所属: 触媒材料研究室。

分野: 吸着材料, 多孔材料, 触媒。

学会等: 日本化学会, 自動車技術会,
日本粘土学会, 日本吸着学会,
日本セラミック協会, 日本珪藻
学会会員。



福本和広 Kazuhiro Fukumoto

生年: 1960年。

所属: 多孔体グループ。

分野: 触媒吸着材料。



稲垣伸二 Shinji Inagaki

生年: 1959年。

所属: 無機高分子研究室。

分野: 無機合成化学, 触媒化学。

学会等: 日本化学会, 触媒学会, ゼオラ
イト研究会, 日本吸着学会,
日本粘土学会会員。